

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-10733

(43) 公開日 平成10年(1998) 1月16日

| (51) Int.Cl. ⁸ | 識別記号 | 序内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|-------|--------|---------------|---------|
| G 0 3 F 7/038 | 5 0 5 | | G 0 3 F 7/038 | 5 0 5 |
| | 5 0 3 | | 7/004 | 5 0 3 |
| | | | 7/033 | |
| H 0 1 L 21/027 | | | H 0 1 L 21/30 | 5 0 2 R |

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平8-178670

(22) 出願日 平成 8 年(1996) 6 月20日

(71) 出願人 000004178

日本合成ゴム株式会社

東京都中央区築地 2 丁目11番24号

(72) 発明者 岩永 伸一郎

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内

(72) 発明者 池崎 洋次

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内

(72) 発明者 大田 芳久

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内

(74) 代理人 弁理士 福沢 俊明

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ネガ型感放射線性樹脂組成物

(57) 【要約】

【目的】 高解像度で矩形のパターンを形成することができ、しかも感度、現像性、寸法忠実度等に優れた化学増幅型ネガ型レジストとして好適なネガ型感放射線性樹脂組成物を提供する。

【構成】 感放射線性樹脂組成物は、(イ) ヒドロキシスチレン単位の含有率が70～95モル%であるヒドロキシスチレン/(α -メチル) スチレン共重合体を含むアルカリ可溶性樹脂、(ロ) 感放射線性酸発生剤、(ハ) 架橋剤を含むことを特徴とする。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (イ) ヒドロキシスチレン単位の含有率が70～95モル%であるヒドロキシスチレン/スチレン共重合体およびヒドロキシスチレン/ α -メチルスチレン共重合体から選ばれる少なくとも1種の共重合体を含むアルカリ可溶性樹脂、(ロ) 感放射線性酸発生剤および(ハ) 架橋剤を含むことを特徴とするネガ型感放射線性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、感放射線性樹脂組成物に関わり、さらに詳しくは、遠紫外線、X線あるいは荷電粒子線の如き放射線を用いる微細加工に好適な化学増幅型ネガ型レジストとして有用なネガ型感放射線性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】集積回路素子の製造に代表される微細加工の分野においては、より高い集積度を得るために、リソグラフィにおける加工サイズの微細化が進んでおり、近年では、0.30 μ m以下の微細加工を安定的に行なうことのできる技術が必要とされている。そのため、用いられるレジストについても、0.30 μ m以下のパターンを高精度に形成できることが求められており、その観点から、より波長の短い放射線を利用したリソグラフィが検討されている。このような短波長の放射線としては、KrFエキシマレーザー（波長248nm）およびArFエキシマレーザー（波長193nm）に代表される遠紫外線、シンクロトロン放射線に代表されるX線、電子線に代表される荷電粒子線等が用いられ、近年、これらの放射線に対応できる種々のレジストが検討されている。そのようなレジストのうち特に注目されているものに、放射線の照射（以下、「露光」という。）によって生成する酸の触媒作用により、現像液に対する溶解性を変化させる反応を起こすレジストがあり、この種のレジストは、通常、「化学増幅型レジスト」と称されている。ところで、レジストを用いて実際に集積回路を製造する際には、通常、感放射線性成分、被膜形成性樹脂成分等のレジスト構成成分を溶剤に溶解してレジスト溶液を調製し、該レジスト溶液を加工に供される基板上に塗布して、レジスト被膜を形成させたのち、該レジスト被膜に、所定のマスクを介して露光し、現像することにより、微細加工に適したパターンを形成させるが、その際のパターン形状が微細加工の精度に重大な影響を与え、矩形の形状が好ましいとされている。従来の化学増幅型ネガ型レジストは、露光部で架橋反応を進行させることにより、現像液への溶解速度を低下させて、パターンを形成させるが、当該レジストの現像液に対する露光部と非露光部との間の溶解速度のコントラストが充分でないため、解像度が低く、またパターンの頭部形状が矩形にならず丸くなるという欠点があり、さ

2

らに露光部における現像液に対する溶解速度の低下も十分でなく、パターンが現像液により膨潤したり、蛇行したりする不都合もあった。一方、特公昭54-23574号公報には、感光性組成物の感放射線性酸発生剤として多くのハロゲン化有機化合物が有用であることが開示されており、また特公平8-3635号公報には、トリス（2,3-ジブロモプロピル）イソシアヌレート等のハロゲン含有化合物、ノボラック樹脂等のフェノール樹脂および架橋剤からなる感光性組成物が開示されている。しかしながら、これらの感光性組成物は、KrFエキシマレーザー（波長248nm）に対する透明性が低く、化学増幅型ネガ型レジストの特性として重要なパターン形状、寸法忠実度等の面では満足できる水準にない。また、特開平3-107162号公報および特開平4-230757号公報には、アルコキシメチル化尿素樹脂を架橋剤とするネガ型感光性組成物が開示されているが、このような架橋剤の選択だけでは、十分な解像度を達成することが困難である。さらに近年、特に解像度を改善した化学増幅型ネガ型レジスト組成物として、アルカリ可溶性樹脂の分散度を規定した組成物が、特開平7-120924号公報、特開平7-311463号公報、特開平8-44061号公報等を開示されているが、これらのレジスト組成物も、化学増幅型ネガ型レジストの特性として重要なパターン形状、寸法忠実度等の面では未だ満足できない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、現像時の現像残りがなく、高解像度で矩形のレジストパターンを形成することができ、しかも感度、寸法忠実度等に優れた化学増幅型ネガ型レジストとして好適なネガ型感放射線性樹脂組成物を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明によると、前記課題は、(イ) ヒドロキシスチレン単位の含有率が70～95モル%であるヒドロキシスチレン/スチレン共重合体およびヒドロキシスチレン/ α -メチルスチレン共重合体から選ばれる少なくとも1種の共重合体を含むアルカリ可溶性樹脂、(ロ) 感放射線性酸発生剤および(ハ) 架橋剤を含むことを特徴とするネガ型感放射線性樹脂組成物、により解決される。

【0005】以下、本発明のネガ型感放射線性樹脂組成物を構成する各成分について、順次説明する。

(イ) アルカリ可溶性樹脂

本発明におけるアルカリ可溶性樹脂は、ヒドロキシスチレン単位の含有率が70～95モル%であり、好ましくは75～95モル%、さらに好ましくは80～95モル%であるヒドロキシスチレン/スチレン共重合体および/またはヒドロキシスチレン/ α -メチルスチレン共重合体（以下、これらの共重合体をまとめて「特定ヒドロキシスチレン共重合体」という。）から選ばれる少なく

50

とも1種の共重合体を必須成分として含有する樹脂からなる。この場合、ヒドロキシルスチレン/スチレン共重合体およびヒドロキシルスチレン/ α -メチルスチレン共重合体中のヒドロキシルスチレン単位の含有率が70モル%未満では、アルカリ現像液に対する溶解速度が低下し、レジストとしての現像性、解像度等が損なわれ、一方95モル%を超えると、パターン形状の劣化を来す。また、特定ヒドロキシルスチレン共重合体は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるポリスチレン換算重量平均分子量(以下、「 M_w 」という。)が3,000~12,000、好ましくは3,000~10,000であり、かつ M_w とゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるポリスチレン換算数平均分子量(以下、「 M_n 」という。)との比(M_w/M_n)で定義される分散度が1.3以下、好ましくは1.25以下であることが望ましい。この場合、ヒドロキシルスチレン/スチレン共重合体およびヒドロキシルスチレン/ α -メチルスチレン共重合体の M_w が3,000未満では、製膜性、レジストとしての感度等が低下する傾向があり、一方12,000を超えると、レジストとしての現像性、解像度等が低下する傾向があり、また分散度が1.3を超えると、レジストとしての解像度等が低下する傾向がある。

【0006】特定ヒドロキシルスチレン共重合体におけるヒドロキシルスチレンとしては、*o*-ヒドロキシルスチレン、*m*-ヒドロキシルスチレンあるいは*p*-ヒドロキシルスチレンを挙げることができ、これらのヒドロキシルスチレンは、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。このような特定ヒドロキシルスチレン共重合体の具体例としては、*o*-ヒドロキシルスチレン/スチレン共重合体、*o*-ヒドロキシルスチレン/ α -メチルスチレン共重合体、*m*-ヒドロキシルスチレン/スチレン共重合体、*m*-ヒドロキシルスチレン/ α -メチルスチレン共重合体、*p*-ヒドロキシルスチレン/スチレン共重合体、*p*-ヒドロキシルスチレン/ α -メチルスチレン共重合体等を挙げることができる。これらの共重合体のうち、特に*p*-ヒドロキシルスチレン/スチレン共重合体が好ましい。本発明において、特定ヒドロキシルスチレン共重合体は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。特定ヒドロキシルスチレン共重合体の製造法としては、例えば、(i)ヒドロキシルスチレンの水酸基を保護したモノマー、例えばブトキシカルボニルオキシスチレン、ブトキシスチレン、アセトキシスチレン、テトラヒドロピラニルオキシスチレン等を、スチレンおよび/または α -メチルスチレンとともに、付加重合させたのち、酸触媒を作用させることにより、該保護基を加水分解して、特定ヒドロキシルスチレン共重合体を得る方法、

(ii)ヒドロキシルスチレンを、スチレンおよび/または α -メチルスチレンとともに、付加重合させる方法等を挙げることができるが、(i)の方法が好ましい。前記

付加重合は、例えばラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合、熱重合等の適宜の方法により実施することができるが、アニオン重合またはカチオン重合による方法が、得られる共重合体の分散度を小さくできる点で好ましい。また、(i)の方法に使用される酸触媒としては、例えば、塩酸、硫酸等の無機酸を挙げることができる。

【0007】また、本発明におけるアルカリ可溶性樹脂は、本発明の所期の効果を損なわない範囲で、特定ヒドロキシルスチレン共重合体以外に、ポリヒドロキシルスチレン、ヒドロキシルスチレンと他の不飽和モノマーとの共重合体(但し、他の不飽和モノマーとは、ヒドロキシルスチレン、スチレンおよび α -メチルスチレン以外の不飽和モノマーを意味する。)、ヒドロキシルスチレンとスチレンおよび/または α -メチルスチレンと前記他の不飽和モノマーとの共重合体や、これらの(共)重合体の水素添加物のほか、ノボラック樹脂等を含有することもできる。これらの(共)重合体、樹脂等は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。前記他の不飽和モノマーとしては、例えば、ビニルトルエン、ビニルキシレン等の芳香族ビニル化合物；(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸*n*-プロピル、(メタ)アクリル酸*i*-プロピル、(メタ)アクリル酸*n*-ブチル、(メタ)アクリル酸*t*-ブチル等の(メタ)アクリル酸アルキル類；クロトン酸メチル、けい皮酸メチル、マレイン酸ジメチル、フマル酸ジメチル等の(メタ)アクリル酸アルキル類以外の不飽和カルボン酸エステル類；(メタ)アクリロニトリル、シアニ化ビニリデン、 α -クロロアクリロニトリル等のシアニ化ビニル化合物等を挙げることができる。これらの他の不飽和モノマーは、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。本発明におけるアルカリ可溶性樹脂中の特定ヒドロキシルスチレン共重合体以外の(共)重合体および樹脂の含有率は、通常、30重量%以下、好ましくは25重量%以下である。

【0008】(ロ)感放射線性酸発生剤

本発明における感放射線性酸発生剤(以下、「酸発生剤」と略記する。)としては、例えばハロゲン含有化合物、オニウム塩化合物、スルホン化合物、スルホン酸エステル化合物等を挙げることができるが、好ましくはハロゲン含有化合物である。ハロゲン含有化合物としては、特に、トリス(2,3-ジブロモプロピル)イソシアヌレート、ペンタエリスリトールテトラブロマイド、2,2-ビス(ブロモメチル)-1,3-プロパンジオール、2-ブロモメチル-2-ヒドロキシメチル-1,3-プロパンジオール、トリブロモネオペンチルアルコール、テトラブロモビスフェノールA-ビス(ヒドロキシエチル)エーテルおよび1,4-ビス(1,2-ジブロモエチル)ベンゼンの群から選ばれる少なくとも1種の有機臭素化合物が最も好ましく、そのほか、フェニル

ービス（トリクロロメチル）ーｓートリアジン等のトリアジン誘導体等を挙げることができる。本発明において、ハロゲン含有化合物は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができ、またハロゲン含有化合物以外の前記酸発生剤と組み合わせて使用することもできる。本発明における酸発生剤の配合量は、アルカリ可溶性樹脂100重量部当たり、通常、0.01～20重量部、好ましくは0.1～12重量部、さらに好ましくは2～10重量部である。この場合、酸発生剤の使用量が前記範囲外であると、パターン形状が劣化する傾向がある。

【0009】(ハ) 架橋剤

本発明における架橋剤は、酸、例えば露光により生じた酸の存在下で、アルカリ可溶性樹脂を架橋しうる化合物である。このような架橋剤としては、例えば、アルコキシメチル化尿素樹脂、アルコキシメチル化メラミン樹脂、アルコキシメチル化ウロン樹脂、アルコキシメチル化グリコールウリル樹脂等のアルコキシメチル化アミノ樹脂を挙げることができる。好適なアルコキシメチル化アミノ樹脂の例としては、メトキシメチル化アミノ樹脂、エトキシメチル化アミノ樹脂、*n*-プロポキシメチル化アミノ樹脂、*n*-ブトキシメチル化アミノ樹脂等を挙げることができ、好ましくはメトキシメチル化アミノ樹脂であり、特に好ましくはメトキシメチル化尿素樹脂である。本発明において、架橋剤として、メトキシメチル化尿素樹脂を使用することにより、解像度が特に優れたネガ型感放射線性樹脂組成物を得ることができる。また、好適なアルコキシメチル化アミノ樹脂の市販品としては、PL-1170、PL-1174、UFR65、CYMEL300、CYMEL303（以上、三井サイテック社製）、BX-4000、ニカラックMW-30、MX290（以上、三和ケミカル社製）等を挙げることができる。これらの架橋剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。本発明における架橋剤の配合量は、アルカリ可溶性樹脂100重量部当たり、通常、3～60重量部、好ましくは5～40重量部、さらに好ましくは5～30重量部である。この場合、架橋剤の配合量が3重量部未満では、架橋反応を十分進行させることが困難となり、レジストとして、残膜率が低下したり、パターンの膨潤や蛇行を来たしやすくなり、また60重量部を超えると、レジストとしての解像度が低下する傾向がある。

【0010】塩基性化合物

本発明においては、露光により酸発生剤から生じた酸のレジスト被膜中における拡散現象を制御し、未露光領域で好ましくない化学反応が起こるのを抑制する作用を有する塩基性化合物を配合することが好ましい。このような塩基性化合物を使用することにより、レジストとしてのパターン形状、マスクに対する寸法忠実度等を著しく改善することができる。前記塩基性化合物としては、特に窒素原子含有塩基性化合物が好ましく、具体的には、

例えば、2-フェニルピリジン、3-フェニルピリジン、4-フェニルピリジン、*N*-メチルアニリン、*N*、*N*-ジメチルアニリン、2-ベンジルピリジン、4、4'-ジアミノジフェニルメタン、ニコチン酸アミド、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-*n*-プロピルアミン、トリ-*n*-ブチルアミン、トリ-*n*-ヘキシルアミン、トリ-*n*-オクチルアミン、アクリジン等を挙げることができる。これらの塩基性化合物のうち、特に、4-フェニルピリジン、4、4'-ジアミノジフェニルメタン、トリ-*n*-ブチルアミン、トリ-*n*-オクチルアミン、アクリジン等が好ましい。これらの塩基性化合物は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。塩基性化合物の配合量は、アルカリ可溶性樹脂100重量部当たり、通常、0.001～10重量部、好ましくは0.005～5重量部、さらに好ましくは0.01～3重量部である。この場合、塩基性化合物の配合量が0.001重量部未満では、プロセス条件によっては、レジストとしてのパターン形状、寸法忠実度等が劣化する傾向があり、さらに、露光から露光後ベークまでの引き置き時間（Post Exposure Time Delay）が長くなると、パターン上層部においてパターン形状が劣化する傾向がある。また塩基性化合物の配合量が10重量部を超えると、レジストとしての感度、未露光部の現像性等が低下する傾向がある。

【0011】添加剤

さらに、本発明のネガ型感放射線性樹脂組成物には、溶解制御剤、溶解促進剤、増感剤、界面活性剤等の各種添加剤を配合することができる。前記溶解制御剤は、アルカリ可溶性樹脂のアルカリ現像液に対する溶解性が高すぎる場合に、その溶解性を制御し、アルカリ現像時のアルカリ可溶性樹脂の溶解速度を適度に減少させる作用を有する化合物である。このような溶解制御剤としては、レジスト被膜の焼成、露光、現像等の工程において化学変化しないものが好ましい。このような溶解制御剤としては、例えば、ナフタレン、フェナントレン、アントラセン、アセナフテン等の芳香族炭化水素類；アセトフェノン、ベンゾフェノン、フェニルナフチルケトン等のケトン類；メチルフェニルスルホン、ジフェニルスルホン、ジナフチルスルホン等のスルホン類等を挙げることができる。これらの溶解制御剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。溶解制御剤の配合量は、使用されるアルカリ可溶性樹脂の種類に応じて適宜調節されるが、アルカリ可溶性樹脂100重量部当たり、通常、50重量部以下、好ましくは30重量部以下である。前記溶解促進剤は、アルカリ可溶性樹脂のアルカリ現像液に対する溶解性が低すぎる場合に、その溶解性を高めて、アルカリ現像時のアルカリ可溶性樹脂の溶解速度を適度に増大させる作用を有する化合物である。このような溶解促進剤としては、レジスト被膜の焼成、露光、現像等の工程において化学変化しないものが好ま

しい。このような溶解促進剤としては、例えば、ベンゼン環数が2〜6個程度の低分子量のフェノール性化合物を挙げることができ、具体的には、例えば、ビスフェノール類、トリス（ヒドロキシフェニル）メタン等を挙げることができる。溶解促進剤の配合量は、使用されるアルカリ可溶性樹脂の種類に応じて適宜調節されるが、アルカリ可溶性樹脂100重量部当たり、通常、50重量部以下、好ましくは30重量部以下である。前記増感剤は、露光された放射線のエネルギーを吸収して、そのエネルギーを酸発生剤に伝達し、それにより酸の生成量を増加する作用を有し、レジストの見掛けの感度を向上させる化合物である。このような増感剤としては、例えば、ベンゾフェノン類、ビアセチル類、ピレン類、フェノチアジン類、エオシン、ローズベンガラ等を挙げることができる。増感剤の配合量は、アルカリ可溶性樹脂100重量部当たり、通常、50重量部以下、好ましくは30重量部以下である。前記界面活性剤は、本発明のネガ型感放射線性樹脂組成物の塗布性やストリーション、レジストとしての現像性等を改良する作用を有する化合物である。このような界面活性剤としては、例えば、商品名で、エフトップEF301、EF303、EF352（以上、トーケムプロダクツ社製）、メガファックF171、F172、F173（以上、大日本インキ化学工業社製）、フロラードFC430、FC431（以上、住友スリーエム社製）、サーフロンS-382、SC-101、SC-102、SC-103、SC-104、SC-105、SC-106（以上、旭硝子社製）等のふっ素系界面活性剤を好ましいものとして挙げることができる。界面活性剤の配合量は、アルカリ可溶性樹脂100重量部当たり、界面活性剤の有効成分として、通常、2重量部以下である。また、染料あるいは顔料を配合することにより、露光部の潜像を可視化させて、露光時のハレーションの影響を緩和でき、接着助剤を配合することにより、基板との接着性を改善することができる。

【0012】溶剤

本発明のネガ型感放射線性樹脂組成物は、その使用に際して、固形分濃度が、通常、5〜50重量%となるように溶剤に溶解したのち、例えば孔径0.2μm程度のフィルターでろ過することによって、レジスト溶液として調製される。前記レジスト溶液の調製に使用される溶剤としては、例えば、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート等のエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエ

ーテルアセテート等のプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸プロピル、乳酸ブチル、乳酸アミル等の乳酸エステル類；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸アミル、酢酸ヘキシル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル等の脂肪族カルボン酸エステル類；3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-メトキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-メトキシ-3-メチルプロピオン酸ブチル、3-メトキシ-3-メチル酪酸ブチル、アセト酢酸メチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル等の他のエステル類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、シクロヘキサノン等のケトン類；N、N-ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミド類；γ-ラクトン等のラクトン類等を挙げることができる。これらの溶剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0013】レジストパターン形成

本発明のネガ型感放射線性樹脂組成物からレジストパターンを形成する際には、前記レジスト溶液を、回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の適宜の塗布手段によって、例えば、シリコンウエハー、アルミニウムで被覆されたウエハー等の基板上に塗布することにより、レジスト被膜を形成したのち、所定のマスクパターンを介して該レジスト被膜に露光する。その際に使用することのできる放射線としては、酸発生剤の種類に応じて、例えば、i線等の紫外線、KrFエキシマレーザー（波長248nm）およびArFエキシマレーザー（波長193nm）等の遠紫外線、シンクロトロン放射線等のX線、電子線等の荷電粒子線の如き放射線を挙げることができる。これらのうち遠紫外線が好適に使用される。本発明においては、露光部における架橋反応をより効率的に進行させるために、露光後に焼成（以下、「露光後ベーク」という。）を行うことが好ましい。その加熱条件は、組成物の配合組成、各添加剤の種類等により変わるが、通常、30〜200℃、好ましくは50〜150℃である。次いで、アルカリ現像液で現像することにより、所定のレジストパターンを形成する。前記アルカリ現像液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、珪酸ナトリウム、メタ珪酸ナトリウム、アンモニア水、エチルアミン、n-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒ

ドロキシド、コリン、ピロール、ピペリジン、1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] -7-ウンデセン、1, 5-ジアザビシクロ [4. 3. 0] -5-ノネン等のアルカリ性化合物を、通常、1~10重量%、好ましくは2~5重量%の濃度となるように溶解したアルカリ性水溶液が使用される。また、前記アルカリ現像液には、メタノール、エタノール等のアルコール類や界面活性剤を適量添加することもできる。なお、このようなアルカリ性水溶液からなる現像液を用いた場合は、一般に、現像後、水で洗浄する。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、実施例を挙げて、本発明の実施の形態をさらに具体的に説明する。但し、本発明は、その要旨を超えない限り、これらの実施例に何ら制約されるものではない。実施例および比較例中の各測定および評価は、下記の方法により実施した。

Mwおよび分散度

東ソー（株）製高速GPC装置HLC-8020に、東ソー（株）製GPCカラム（G2000H_{XL}：2本、G3000H_{XL}：1本、G4000H_{XL}：1本）を用い、測定試料を1重量%テトラヒドロフラン溶液とし、流量1.0ミリリットル/分、溶出溶媒テトラヒドロフラン、カラム温度40℃の分析条件で、単分散ポリスチレンを標準とするゲルパーミエーションクロマトグラフ法により測定した。

最適露光量 (mJ / cm²)

得られたレジストパターンにおいて、線幅0.3μmのライン・アンド・スペースパターン（1L1S）を設計通りに形成できる露光量を、最適露光量とした。

解像度 (μm)

最適露光量で露光したときに解像されている最小のレジストパターンの寸法を測定して、解像度とした。

現像性

シリコンウエハー上に形成した線幅0.3μmの1L1Sの方形断面を、走査型電子顕微鏡を用いて観察し、下記基準で評価した。

- ： パターン間に現像残りが認められない。
- △： パターン間に一部現像残りが認められる。
- ×： パターン間の現像残が多い。

パターン形状

シリコンウエハー上に形成した線幅0.3μmの1L1Sの方形断面の下辺の寸法L_aと上辺の寸法L_bとを、走査型電子顕微鏡を用いて測定して、

$$0.85 \leq L_b / L_a \leq 1$$

を満足し、かつパターン上層部が丸くないパターン形状を“矩形”であるとして、下記基準で評価した。

- ： パターン形状が矩形。
- △： パターンの頭部が丸く、一部に膨潤が認められる。
- ×： パターンが著しく膨潤し、蛇行しているか、また

はパターンが形成できない。

寸法忠実度

得られたレジストパターンにおいて、1L1Sのマスク寸法を0.02μm間隔で小さくしながら、最適露光量で露光したときのレジストパターン寸法とマスク寸法との差を、走査型電子顕微鏡を用いて測定し、この差が±10%以内であるときのマスクの最小設計寸法を、寸法忠実度とした。

【0015】

10 【実施例】

実施例1~21および比較例1~3

表1~表4に示すアルカリ可溶性樹脂、酸発生剤、架橋剤、塩基性化合物および溶剤を混合し、孔径0.2μmのフィルターで精密ろ過して異物を除去して、レジスト溶液を調製した。得られた各レジスト溶液を、直径4インチのシリコンウエハー上に回転塗布したのち、120℃で焼成して、膜厚0.7μmのレジスト被膜を形成し、該レジスト被膜にマスクパターンを介して、KrFエキシマレーザー（波長248μm）で露光したのち、110℃で1分間露光後ベークを行った。次いで、2.38重量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用い、パドル法により、23℃で60秒間現像を行ったのち、水で30秒間洗浄し、乾燥して、ネガ型のレジストパターンを形成した。得られた各レジストパターンの評価結果を、表1~表4に示す。

【0016】表中の各成分は、次のとおりである。

アルカリ可溶性樹脂

- イー1：p-ヒドロキシスチレン/スチレン共重合体（共重合モル比=85/15、Mw=3,800、分散度=1.15）
- イー2：p-ヒドロキシスチレン/スチレン共重合体（共重合モル比=90/10、Mw=6,000、分散度=1.10）
- イー3：p-ヒドロキシスチレン/スチレン共重合体（共重合モル比=75/25、Mw=9,000、分散度=1.20）
- イー4：p-ヒドロキシスチレン/α-メチルスチレン共重合体（共重合モル比=80/20、Mw=10,000、分散度=1.15）
- イー5：m-ヒドロキシスチレン/スチレン共重合体（共重合モル比=75/25、Mw=5,000、分散度=1.10）
- イー6：o-ヒドロキシスチレン/スチレン共重合体（共重合モル比=70/30、Mw=8,000、分散度=1.20）
- イー7：ポリ（p-ヒドロキシスチレン）（Mw=6,000、分散度=1.10）
- イー8：ポリ（p-ヒドロキシスチレン）（Mw=8,000、分散度=3.30）
- イー9：クレゾールノボラック樹脂（Mw=7,000、分散度=2.10）

【0017】酸発生剤

- ロー1：トリス（2, 3-ジブロモプロピル）イソシアヌレート
- ロー2：ペンタエリスリトールテトラブロマイド

ロー3: 2, 2-ビス(プロモメチル)-1, 3-プロ
パンジオール

ロー4: 2-プロモメチル-2-ヒドロキシメチル-
1, 3-プロパンジオール

ロー5: トリプロモネオペンチルアルコール

ロー6: テトラプロモビスフェノールA-ビス(2-ヒ
ドロキシメチル)エーテル

ロー7: 1, 4-ビス(1, 2-ジプロモエチル)ペン
ゼン

架橋剤

ハー1: メトキシメチル化尿素樹脂

ハー2: メトキシメチル化メラミン樹脂

ハー3: メトキシメチル化グリコールウリル樹脂

*塩基性化合物

ニー1: トリ-n-ブチルアミン

ニー2: ニコチン酸アミド

ニー3: 4, 4'-ジアミノジフェニルメタン

ニー4: アクリジン

溶剤

ホー1: 乳酸エチル(2-ヒドロキシプロピオン酸エチ
ル)

ホー2: 3-エトキシプロピオン酸エチル、

10 ホー3: 2-ヘプタノン

【0018】

【表1】

表 1

| | | 実 施 例 | | | | | | |
|----|--------------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 評価 | アルカリ可溶性樹脂 種類 重量部 | イー1 100 | イー1 100 | イー1 100 | イー1 100 | イー1 100 | イー1 100 | イー1 100 |
| | 酸発生剤 種類 重量部 | ロー1 6 | ロー2 6 | ロー3 7 | ロー4 7 | ロー5 8 | ロー6 7 | ロー7 6 |
| | 架橋剤 種類 重量部 | ハー1 7 | ハー1 7 | ハー1 6 | ハー1 7 | ハー1 6 | ハー1 8 | ハー1 8 |
| | 塩基性化合物 種類 重量部 | ニー1 0.3 | ニー1 0.3 | ニー1 0.3 | ニー2 0.2 | ニー2 0.2 | ニー1 0.2 | ニー2 0.2 |
| | 溶剤 種類 重量部 | ホー1 425 | ホー1 425 | ホー1 425 | ホー1 425 | ホー1 425 | ホー1 425 | ホー1 425 |
| 評価 | 最適露光量 (mJ/cm ²) | 45 | 50 | 45 | 52 | 50 | 40 | 50 |
| | 解像度(μm) | 0.24 | 0.24 | 0.26 | 0.26 | 0.26 | 0.25 | 0.26 |
| | 現像性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | パターン形状 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 評価 | 寸法忠実度 (μm) | 0.26 | 0.26 | 0.28 | 0.28 | 0.28 | 0.28 | 0.30 |

【0019】

【表2】

表 2

| | | 実 施 例 | | | | | | |
|------------------------|--------------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| | | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 |
| アルカリ可溶性樹脂 種類 重量部 | | イ-1 100 | イ-2 100 | イ-3 100 | イ-1 100 | イ-2 100 | イ-3 100 | イ-2 100 |
| | | | | | | | | |
| 酸発生剤 種類 重量部 | | ロ-1 7 | ロ-5 8 | ロ-6 8 | ロ-7 8 | ロ-1 8 | ロ-1 8 | ロ-1 8 |
| | | | | | | | | |
| 架橋剤 種類 重量部 | | ハ-1 8 | ハ-1 9 | ハ-1 9 | ハ-1 7 | ハ-1 7 | ハ-1 7 | ハ-1 8 |
| | | | | | | | | |
| 塩基性化合物 種類 重量部 | | ニ-1 0.4 | ニ-1 0.4 | ニ-1 0.5 | ニ-2 0.4 | ニ-2 0.2 | ニ-2 0.2 | ニ-3 0.3 |
| | | | | | | | | |
| 溶剤 種類 重量部 | | ホ-2 425 | ホ-3 425 | ホ-3 425 | ホ-1 425 | ホ-1 425 | ホ-1 425 | ホ-1 425 |
| | | | | | | | | |
| 評価 | 最適露光量 (mJ/cm ²) | 35 | 45 | 40 | 50 | 35 | 40 | 45 |
| | 解像度 (μm) | 0.24 | 0.26 | 0.26 | 0.26 | 0.28 | 0.24 | 0.22 |
| | 現像性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | パターン形状 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | 寸法忠実度 (μm) | 0.28 | 0.28 | 0.28 | 0.28 | 0.30 | 0.28 | 0.26 |

【0020】

* * 【表 3】

表 3

| | | 実 施 例 | | | | | | |
|------------------------|--------------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| | | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 |
| アルカリ可溶性樹脂 種類 重量部 | | イ-4 100 | イ-5 100 | イ-6 100 | イ-4 100 | イ-5 100 | イ-6 100 | イ-1 100 |
| | | | | | | | | |
| 酸発生剤 種類 重量部 | | ロ-1 7 | ロ-5 8 | ロ-6 8 | ロ-7 8 | ロ-1 8 | ロ-1 8 | ロ-1 8 |
| | | | | | | | | |
| 架橋剤 種類 重量部 | | ハ-1 8 | ハ-1 9 | ハ-1 9 | ハ-1 7 | ハ-1 7 | ハ-1 7 | ハ-1 8 |
| | | | | | | | | |
| 塩基性化合物 種類 重量部 | | ニ-1 0.4 | ニ-1 0.4 | ニ-1 0.5 | ニ-2 0.4 | ニ-2 0.2 | ニ-2 0.2 | ニ-3 0.3 |
| | | | | | | | | |
| 溶剤 種類 重量部 | | ホ-2 425 | ホ-3 425 | ホ-3 425 | ホ-1 425 | ホ-1 425 | ホ-1 425 | ホ-1 425 |
| | | | | | | | | |
| 評価 | 最適露光量 (mJ/cm ²) | 40 | 45 | 45 | 50 | 40 | 35 | 45 |
| | 解像度 (μm) | 0.26 | 0.28 | 0.26 | 0.26 | 0.28 | 0.26 | 0.24 |
| | 現像性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | パターン形状 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | 寸法忠実度 (μm) | 0.28 | 0.30 | 0.30 | 0.28 | 0.30 | 0.28 | 0.28 |

【0021】

【表 4】

表 4

| | | 比較例 | | |
|------------------------|--------------------------------|------------|------------|------------|
| | | 1 | 2 | 3 |
| アルカリ可溶性樹脂 種類 重量部 | | イー7 100 | イー8 100 | イー9 100 |
| | | | | |
| 酸発生剤 種類 重量部 | | ロー1 8 | ロー1 8 | ロー1 8 |
| | | | | |
| 架橋剤 種類 重量部 | | ハー1 10 | ハー1 10 | ハー2 10 |
| | | | | |
| 塩基性化合物 種類 重量部 | | ニー1 0.3 | ニー1 0.3 | ニー1 0.3 |
| | | | | |
| 溶剤 種類 重量部 | | ホー1 425 | ホー1 425 | ホー1 425 |
| | | | | |
| 評価 | 最適露光量 (mJ/cm ²) | 60 | 65 | — |
| | 解像度 (μm) | 0.50 | 0.50 | — |
| | 現像性 | ○ | ○ | △ |
| | パターン形状 | △ | △ | × |
| | 寸法忠実度 (μm) | — | — | — |

*【0022】

【発明の効果】本発明のネガ型感放射線性樹脂組成物は、化学増幅型ネガ型レジストとして、高解像度で矩形のレジストパターンを形成することができ、かつ感度、現像性、寸法忠実度等にも優れており、しかもエキシマレーザー等の遠紫外線、シンクロトロン放射線等のX線、電子線等の荷電粒子線の如き遠紫外線以下の短波長放射線のいずれに対しても対応できるものであり、今後さらに微細化が進行するとみられる半導体デバイス製造に極めて有用である。

*

フロントページの続き

(72)発明者 田辺 隆喜

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内